

На правах рукописи

Ло Таймин

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПАРОЖИДКОСТНЫХ СМЕСЕЙ  
НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТОЧНОГО УРАВНЕНИЯ ЭНЕРГИИ  
ГЕЛЬМГОЛЬЦА**

Специальность 01.04.14 –

Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Ло Таймин

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:** Чирков Алексей Юрьевич  
доктор физико-математических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** Бухаров Александр Васильевич  
Доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры низких температур Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Шмельков Юрий Борисович

Кандидат технических наук, начальник лаборатории радиационной безопасности отдела исследований тяжелых аварий ВВЭР Курчатовского комплекса атомной энергетики Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ»

Защита состоится «18» мая 2022 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.08 при МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, Лефортовская набережная, д. 1, ф-т «Энергомашиностроение» ауд. 202Э.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте <http://www.bmstu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, МГТУ им. Н.Э. Баумана, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.141.08.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.141.08  
кандидат технических наук, доцент

 Егоров К.С

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Природный газ представляет собой сложную многокомпонентную смесь, содержащую в основном метан вместе с небольшими примесями других газов. Он используется в качестве источника энергии для отопления и производства электроэнергии, а также в качестве топлива для транспортных средств и в качестве химического сырья. С ростом мирового спроса на энергию природный газ теперь играет важную стратегическую роль в энергоснабжении.

Природный газ часто находится в местах, где нет местного рынка, например, на многих морских месторождениях по всему миру. Как правило, собранный природный газ (сырой газ) транспортируется на дальние расстояния по трубопроводам. Конденсация в трубопроводах обычно происходит из-за многокомпонентного характера передаваемого природного газа и фазового поведения, связанного с неизбежными изменениями температуры и давления вдоль трубопровода.

Другой способ транспортировки – сжижать природный газ и затем транспортировать его по морю. Несмотря на высокую степень изоляции стенок танка, невозможно избежать передачи тепла из окружающей среды, так что испарение всегда будет происходить при транспортировке сжиженного природного газа (СПГ) на судах. Этот процесс не только переводит систему в новое состояние термодинамического равновесия, но также приводит к изменениям теплофизических свойств обеих существующих фаз – жидкости (СПГ) и пара.

В вышеупомянутых процессах важную роль играет парожидкостное равновесие. Достижения в области исследования парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей принадлежат российским и зарубежным научным коллективам следующих институтов: ВНИИГАЗ, КГТУ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ТюмГУ, ИПНГ РАН, ЭНИН им. Г.М. Кржижановского, СПбПУ, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Рурский университет в Бохуме (Германия), Национальный институт стандартов и технологий (США), Технический университет Дании, Университет По и региона Адур (Франция), Университет Калгари (Канада), Шанхайский университет транспорта (Китай).

В энерготехнологиях, использующих природный газ, необходимо знать его теплофизические свойства в широком диапазоне параметров. Поэтому методы расчёта фазовых диаграмм и термодинамических свойств многокомпонентных смесей в состоянии парожидкостного равновесия необходимо совершенствовать.

**Цель диссертационной работы:** разработка методик расчёта термодинамического равновесия и эволюции многокомпонентных парожидкостных смесей для моделирования процессов старения (изменения состава с течением времени) сжиженного природного газа при его транспортировке.

**Основные задачи**, решаемые в настоящей работе, перечислены ниже.

1. Разработка алгоритма определения плотности фаз для многопараметрического высокоточного уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца.

2. Разработка методики построения фазовых диаграмм «пар–жидкость» и расчёта термодинамических свойств смесей.

3. Сравнение точности построения фазовых диаграмм смесей на основе кубического уравнения состояния и многопараметрического высокоточного уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца.

4. Оценка точности расчёта термодинамических свойств смесей в двухфазной области.

5. Разработка методики моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) при транспортировке на судне и проведение расчётных исследований термодинамических свойств СПГ.

**Научная новизна работы** заключается в следующем.

1. Впервые предложен алгоритм определения плотности фаз для многопараметрического уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца.

2. Впервые разработана модель для моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) с использованием уравнения на основе свободной энергии Гельмгольца, в которой СПГ рассматривается как насыщенная жидкость.

3. Получены новые знания свойств и особенностей парожидкостного равновесия смесей типа природных газов, связанных с малым содержанием компонентов. Определены области применимости простых моделей.

**Достоверность и обоснованность** научных положений определяются использованием корректных математических моделей и обоснованных подходов описания термодинамических свойств, и сопоставлением результатов расчётов исследований со справочными данными и опубликованными экспериментальными данными.

**Практическая ценность** результатов работы состоит в следующем.

1. Предложенный алгоритм определения плотности фаз для уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца может дать надёжное определение плотности при построении фазовых диаграмм и расчёте термодинамических свойств смесей.

2. Разработанная методика построения фазовых диаграмм и расчёта термодинамических свойств многокомпонентных смесей может быть использована для моделирования и оптимизации различных процессов в нефтегазовой и химической промышленности.

3. Определенные области применения кубического уравнения состояния и многопараметрического уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца могут быть использованы для выбора модели уравнения состояния при построении фазовых диаграмм и расчёте термодинамических свойств смесей.

4. Разработанная методика моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) при транспортировке может прогнозировать состав СПГ перед его разгрузкой на установках регазификации, что необходимо для выполнения операций смешивания в соответствии с требованиями качества для транспортировки, распределения и использования природного газа.

## **На защиту выносятся следующие положения диссертации.**

1. Предложенный алгоритм определения плотности фаз для многопараметрического уравнения на основе энергии Гельмгольца даёт надёжное определение плотности при построении фазовых диаграмм и расчётах парожидкостного равновесия.

2. Разработанный метод расчёта свойств смесей с использованием высокоточного уравнения на основе энергии Гельмгольца реализует алгоритм определения фазового состояния (однофазная или двухфазная среда), определение состава фаз при заданных условиях смеси и алгоритм расчёта парожидкостного равновесия с контролем сходимости систем уравнений фазового равновесия.

3. Разработанная методика моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) прогнозирует его свойства, которые соответствуют пределам необходимой погрешности.

**Личный вклад автора** состоит в том, что все представленные результаты получены самостоятельно, а именно: разработаны алгоритм определения плотности фаз для многопараметрического уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца, методика построения фазовых диаграмм многокомпонентных смесей, методика расчёта термодинамических свойств многокомпонентных смесей в состоянии парожидкостного равновесия, и проведено моделирование старения сжиженного природного газа при транспортировке.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертации обсуждались на конференциях:

Седьмая российская национальная конференция по теплообмену (Москва, 2018 г.);

V международная конференция и молодежная школа «Информационные технологии и нанотехнологии» (Самара, 2019 г.);

III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2020 г.);

XXIII школа-семинар молодых учёных и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках» (Екатеринбург, 2021 г.).

**Публикации.** Основные результаты представлены в 7 публикациях, в том числе, в 2 статьях в журналах Перечня ВАК РФ, 4 статьях в журналах Scopus и 1 статье в сборнике конференции.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и заключения, списка литературы и приложений. Общий объём диссертации составляет 192 страницы. Диссертация содержит 72 рисунка, 27 таблиц и список литературы из 122 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отмечена актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, охарактеризованы научная новизна и практическая

значимость диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** дан краткий обзор уравнений состояния для смесей, рассмотрены существующие методы построения фазовых диаграмм «пар–жидкость» и расчёта фазового равновесия для многокомпонентных смесей и изложены модели для прогнозирования процесса старения сжиженного природного газа (СПГ).

Показано, что большинство из методов построения фазовых диаграмм основано на давлении, т.е. в этих методах температура, давление и молярный состав рассматриваются как основные переменные. Эффективной альтернативой для построения фазовых диаграмм является алгоритм на основе объёма, в котором основными переменными являются температура, объём и молярный состав.

Отмечено, что метод итераций с линеаризацией системы нелинейных уравнений на каждом шаге является часто используемым подходом к решению системы уравнений фазового равновесия. Вблизи критической точки смеси метод итераций трудно сходится; метод минимизации энергии Гиббса используется для решения уравнений фазового равновесия.

Показано, что при прогнозировании процесса старения СПГ затруднительно применять строгую термодинамическую модель парожидкостного равновесия и реалистичную модель теплопередачи для поступления тепла в танк, потому что точные расчёты теплопередачи для СПГ при транспортировке на судне должны учитывать толщину изоляции и изменение эффективной теплопроводности в зависимости от температуры материалов изоляции. Однако эта информация недоступна по причине коммерческой тайны.

**В главе 2** представлены методы расчёта термодинамических свойств смесей с использованием уравнения состояния на основе свободной энергии Гельмгольца и алгоритм определения плотности фаз для этого уравнения состояния.

Уравнение состояния GERG-2008 – это безразмерная форма свободной энергии Гельмгольца, включающая идеально-газовую часть и эмпирическую остаточную часть:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}), \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность смеси,  $T$  – температура смеси,  $\bar{x}$  – мольные доли составов в смеси,  $\delta$  – приведённая плотность смеси и  $\tau$  – обратная приведённая температура смеси.

В остаточной части  $\alpha^r$  включается функция отклонения (DF, departure function), используемая для того, чтобы повысить точность модели смеси при описании термодинамических свойств смесей в ситуации, когда использование правил смешивания не даёт достаточно точных результатов.

Если в уравнении GERG-2008 не существует функции отклонения, то это упрощённое уравнение (GERG-2008 без DF) можно рассматривать как линейную комбинацию энергий Гельмгольца чистых веществ, взвешенных по мольным долям компонентов в смеси, в соответствии с правилами смешивания.

При построении фазовых диаграмм и расчёте фазового равновесия заданными переменными являются температура  $T$ , давление  $p$  и фазовый состав  $\bar{x}$ . Однако независимыми переменными в GERG-2008 являются плотность  $\rho$ , температура  $T$  и молярный состав смеси  $\bar{x}$ , поэтому необходимо разработать алгоритм определения плотности для GERG-2008.

Метод False Position, также называемый Regula Falsi, может быть использован для определения плотности. Поскольку метод False Position является методом интервального поиска, наиболее важной частью является определение подходящего интервала поиска, который содержит ровно один корень. Когда требуется плотность пара, это корень слева от «первого» максимума изотермы на диаграмме, в случае плотности жидкости – это корень справа от «последнего» минимума (см. Рис. 1).

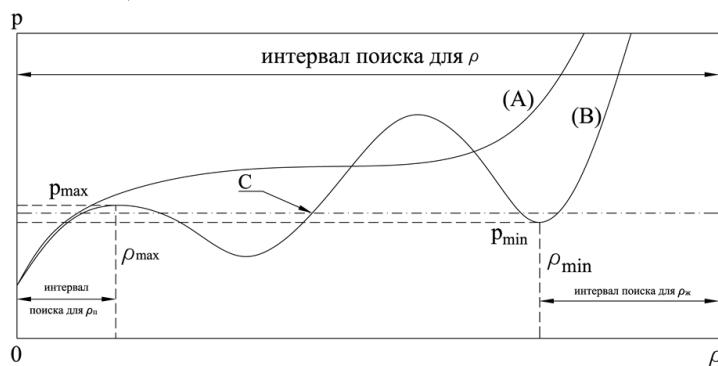


Рис. 1. Определение интервалов поиска для алгоритма поиска корня плотности: (A) – изотерма только с одним корнем плотности, (B) – изотерма с несколькими корнями плотности.

Алгоритм поиска корня плотности выглядит следующим образом.

1. Начиная с очень большой плотности, например обратный параметр  $b$  в уравнении Пенга–Робинсона (PR-EOS, Peng-Robinson equation of state), где  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} > 0$ , уменьшаем плотность шаг за шагом до тех пор, пока не выполнится  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} < 0$ . Тогда «последний» минимум давления можно рассчитать, используя необходимое условие  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} = 0$ . Чтобы проверить результат, применяем достаточные критерии для минимума  $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_{T, \bar{x}} > 0$ .

2. Начиная с плотности, близкой к нулю, например 0,01 моль/м<sup>3</sup>, где  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} > 0$ , постепенно увеличиваем плотность до  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} < 0$ . Тогда «первый» максимум давления может быть рассчитан с использованием необходимого условия  $(\partial p / \partial \rho)_{T, \bar{x}} = 0$ . Для проверки результата применяем достаточные критерии максимума  $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_{T, \bar{x}} < 0$ .

3. Если после выполнения шагов 1 и 2  $p_{\max}(\rho_{\max})$  и  $p_{\min}(\rho_{\min})$  не были найдены, то это показывает, что эта ситуация соответствует изотерме (A) на Рис. 1. Если  $p_{\max}$  и  $p_{\min}$  были найдены, для  $p < p_{\max}$  плотность газовой фазы может быть рассчитана при данных температуре  $T$  и составе  $\bar{x}$ . Плотность

$\rho_{\max}$  при «первом» максимуме давления  $p_{\max}$  используется в качестве верхнего предела для поиска плотности газовой фазы, поэтому применяется интервал поиска  $0 < \rho < \rho_{\max}$ .

Для  $p > p_{\min}$  можно рассчитать плотность жидкой фазы. Плотность  $\rho_{\min}$  при «последнем» минимуме давления  $p_{\min}$  используется как нижний предел для поиска плотности жидкой фазы, поэтому применяется условие поиска  $\rho > \rho_{\min}$ . Обратный параметр  $b$  в PR-EOS является хорошим верхним пределом интервала поиска для плотности жидкой фазы.

4. На шаге 3, если найдены два корня плотности (корни плотности газовой и жидкой фаз), они должны быть проанализированы, и корень, соответствующий наименьшей энергии Гиббса, выбирается в качестве наиболее вероятного решения.

**В главе 3** представлен метод построения фазовых диаграмм «пар–жидкость» и результаты расчётов фазовых диаграмм для смесей.

Расчёт фазового равновесия смеси мольного состава  $\bar{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$  с заданной долей пара  $\beta$  и заданным давлением или температурой представляет значительный интерес для промышленных приложений. Наиболее важными случаями являются расчёты точки начала кипения ( $\beta=0$ ) и точки конденсации ( $\beta=1$ ). В состоянии равновесия должны выполняться соотношения.

$$F_i(\bar{X}, \bar{Y}) = \ln \varphi_i^v(\bar{X}, \bar{Y}) - \ln \varphi_i^l(\bar{X}, \bar{Y}) + \ln K_i = 0 \quad (i=1,2,\dots,n), \quad (2)$$

$$F_{n+1}(\bar{X}, \bar{Y}) = \sum_{i=1}^n [y_i(\bar{X}, \bar{Y}) - x_i(\bar{X}, \bar{Y})] = 0, \quad (3)$$

где  $\varphi_i$  – коэффициент летучести, верхние индексы «v» и «l» обозначают паровую и жидкую фазы соответственно,  $K_i = y_i / x_i$  – константа фазового равновесия,  $\bar{X} = (K_1, K_2, \dots, K_n, T, p)^T$  – вектор неизвестных переменных,  $\bar{Y} = (z_1, z_2, \dots, z_n, \beta)^T$  – вектор заданных параметров состояния.

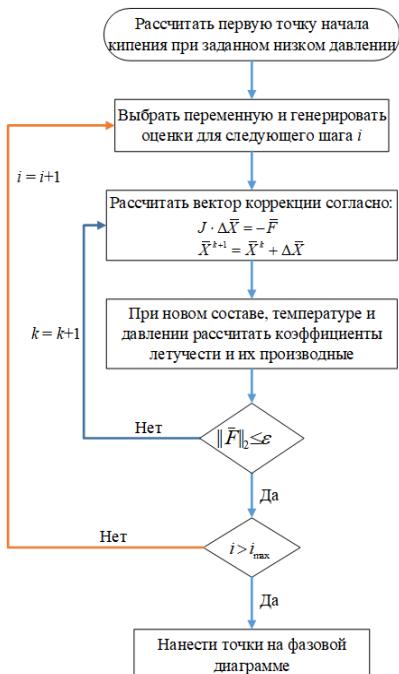


Рис. 2. Алгоритм для построения фазовых диаграмм

Рассчитать первую точку начала кипения при заданном низком давлении  
Выбрать переменную и генерировать оценки для следующего шага  $i$   
Рассчитать вектор коррекции согласно:  
 $J * \Delta \bar{X} = -\bar{F}$   
 $\bar{X}^{k+1} = \bar{X}^k + \Delta \bar{X}$   
При новом составе, температуре и давлении рассчитать коэффициенты летучести и их производные  
Нет  $\|\bar{F}\|_2 \leq \epsilon$ ?  
Да  
Нет  $i > i_{\max}$ ?  
Да  
Нанести точки на фазовой диаграмме

Построение фазовых диаграмм начинается с задания набора параметров, для которого можно получить разумные начальные оценки и легко получить сходимость. Алгоритм для построения фазовых диаграмм приведён в Рис. 2.

В качестве начального значения обычно выбирается низкое давление, например,  $p = 1$  бар. После создания начальной точки последующие точки фазовой диаграммы вычисляются с использованием метода Ньютона-Рафсона с начальными оценками, полученными из предыдущей точки.

На Рис. 3 показана фазовая диаграмма 12-компонентной смеси N75. Мольные доли компонентов в смеси N75 следующие: метан 85,9284%, азот 0,9617%, диоксид углерода 1,5021%, этан 8,4563%, пропан 2,3022%, н-бутан 0,4604%, изобутан 0,2381%, н-пентан 0,0630%, изо-пентан 0,0588%, н-гексан 0,0228%, н-гептан 0,0057%, н-октан 0,0005%. В Таблице 1 показаны характерные точки на Рис. 3 и их относительные отклонения от данных NIST (National Institute of Standards and Technology).

На Рис. 3 показано, что при прогнозировании критической точки и крикденбара GERG-2008 без DF работает хуже, чем PR-EOS. Таблица 1 показывает, что относительные отклонения в прогнозировании критического давления и крикденбара для GERG-2008 без DF составляют 5,27% и 4,07% соответственно, а для PR-EOS 2,79% и 2,38% соответственно. Однако GERG-2008 без DF работает лучше, чем PR-EOS при прогнозировании крикдентерма. Относительное отклонение в прогнозировании крикдентерма по GERG-2008 без DF составляет 0,01%, а 0,80% по PR-EOS.

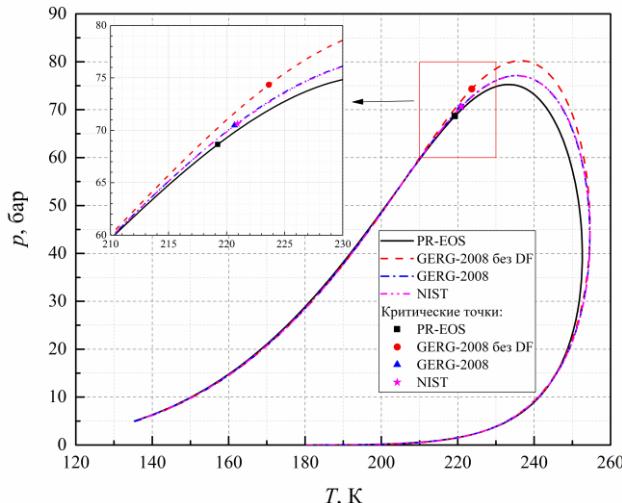


Рис. 3. Фазовая граница «пар–жидкость» смеси N75 с разными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Таблица 1.

Характерные точки фазовой границы на Рис. 3 и их относительные отклонения от данных NIST

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	$p$ (бар)	68,66	74,35	70,49	70,63
	$RD^{(6)}(\%)$	2,79	5,27	0,20	
	$T$ (К)	219,24	223,64	220,69	220,94
	$RD(\%)$	0,77	1,22	0,11	
Крикденбар <sup>(a)</sup>	$p$ (бар)	75,26	80,24	77,13	77,10
	$RD(\%)$	2,38	4,07	0,04	
	$T$ (К)	233,26	236,49	235,43	235,44
	$RD(\%)$	0,93	0,45	0,01	
Крикдентерм <sup>(a)</sup>	$p$ (бар)	39,69	45,38	43,68	43,77
	$RD(\%)$	9,33	3,68	0,21	
	$T$ (К)	252,57	254,58	254,55	254,60
	$RD(\%)$	0,80	0,01	0,02	

(а) Крикденбар и крикдентерм – максимальные давление и температура, при которых жидкость и пар могут сосуществовать, соответственно.

(б) RD – относительное отклонение,  $| (x - x_{NIST}) / x_{NIST} | \cdot 100\%$ .

**В главе 4** представлены методы анализа устойчивости фазового состояния и расчёта термодинамических свойств смесей при фазовом равновесии «пар–жидкость», и результаты расчётов термодинамических свойств смесей в одноФазной и двухфазной областях.

Анализ устойчивости фазового состояния основан на критерии касательной плоскости (tangent plane criterion). Необходимым и достаточным условием устойчивости смеси состава  $\bar{z}(z_1, z_2, \dots, z_n)$  при заданной температуре  $T$  и давлении  $p$  является неотрицательность расстояния касательной плоскости для любого пробного фазового состава  $\bar{w}(w_1, w_2, \dots, w_n)$ .

Расстояние касательной плоскости (tangent plane distance) имеет вид

$$TPD(\bar{w}) = \sum_i w_i (\mu_i(\bar{w}) - \mu_i(\bar{z})), \quad (4)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ .

Геометрически  $TPD(\bar{w})$  – это расстояние по вертикали от плоскости, касательной к поверхности мольной свободной энергии Гиббса в точке  $\bar{z}$ , до поверхности мольной свободной энергии Гиббса в точке  $\bar{w}$ .

Подстановка соотношения между химическим потенциалом  $\mu_i$  и коэффициентом летучести  $\varphi_i$  в уравнение (4) приводит к

$$tpd(\bar{w}) = \frac{TPD(\bar{w})}{RT} = \sum_i w_i (\ln w_i + \ln \varphi_i(\bar{w}) - d_i), \quad (5)$$

где  $tpd(\bar{w})$  называется приведённым расстоянием касательной плоскости (reduced tangent plane distance) и  $d_i = \ln z_i + \ln \varphi_i(\bar{z})$ .

Чтобы проверить устойчивость,  $tpd(\bar{w})$  должно быть неотрицательным для любого пробного состав  $\bar{w}$ . Прямое дифференцирование  $tpd(\bar{w})$  относительно  $(n-1)$  независимых мольных долей даёт условие стационарной точки

$$\ln w_i + \ln \varphi_i(\bar{w}) - d_i = k \quad (i=1,2,\dots,n), \quad (6)$$

где  $k$  не зависит от индекса компонента  $i$ .

Вводя новые переменные  $W_i = \exp(-k) \cdot w_i$ , подстановка их в уравнение (6) даёт

$$\ln W_i + \ln \varphi_i(\bar{W}) - d_i = 0, \quad (7)$$

где новые независимые переменные  $W_i$  могут быть формально интерпретированы как числа молей, при этом соответствующие мольные доли равны  $w_i = W_i / \sum_i W_i$ .

На основе новых переменных  $W_i$  можно сформулировать другой, но эквивалентный критерий

$$tm(\bar{W}) = 1 + \sum_i W_i (\ln W_i + \ln \varphi_i(\bar{W}) - d_i - 1) \geq 0, \quad (8)$$

где никаких ограничений на  $W_i$  кроме  $W_i > 0$  не требуется.

На Рис. 4 приведён алгоритм для анализа устойчивости фазового состояния. Для задач парожидкостного равновесия предложены следующие соотно-

шения для определения начальных оценок  $\bar{W}$ : а) если тестируемая смесь состава  $\bar{z}$  подобна жидкости, то  $W_i = K_i z_i$ ; б) если тестируемая смесь состава  $\bar{z}$  подобна пару, то  $W_i = \frac{z_i}{K_i}$ .

Анализ устойчивости приводит к одной из следующих трёх возможностей.

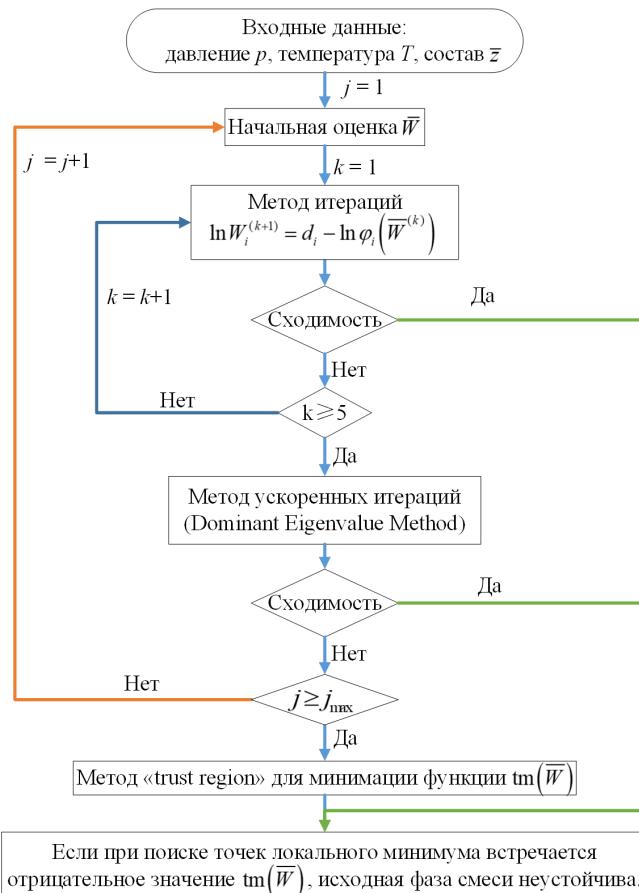


Рис. 4. Алгоритм для анализа устойчивости фазового состояния

$tm(\bar{W})$  обычно указывает на то, что исходная фаза смеси соответствует точке в однофазной области довольно близко к фазовой границе, и при этом  $\bar{W}$  является хорошей оценкой состава зарождающейся фазы на фазовой границе.

После выполнения анализа устойчивости, можно определить, является ли исходная фаза смеси устойчивой или расслаивается на две (или более) фазы. Если исходная фаза смеси оказывается устойчивой, т.е. смесь находится в однофазной среде, термодинамические свойства смеси, которые обсуждены в главе 2, могут быть рассчитаны с помощью уравнения состояния. Однако, если исходная фаза смеси оказывается неустойчивой, впоследствии выполняется расчёт фазового равновесия.

Важной особенностью расчёта фазового равновесия при заданной температуре  $T$ , давлении  $p$  и общем составе  $\bar{z}$  является то, что правильное решение представляет собой глобальный минимум энергии Гиббса. Таким образом, при

1) Найти состав  $\bar{W}$ , где значение функции  $tm(\bar{W})$  отрицательно.  $\bar{W}$  даёт оценку состава зарождающейся фазы (incipient phase). После этого выполняются расчёты фазового равновесия.

2) Найти два состава  $\bar{W}_1$  и  $\bar{W}_2$ , где  $tm(\bar{W}_1)$  и  $tm(\bar{W}_2)$  отрицательны. В этом случае продолжаются расчёты фазового равновесия.  $\bar{W}_1$  и  $\bar{W}_2$  дают оценки составов равновесных фаз.

3) Обе начальные оценки

$W_i = K_i z_i$  и  $W_i = \frac{z_i}{K_i}$  приводят к сходимости либо к одному решению  $\bar{z}$ , либо к положительному минимуму функции  $tm(\bar{W})$ . Это приводит к заключению, что исходная фаза смеси состава  $\bar{z}$  устойчива. Сходимость к положительному минимуму функции

заданных  $T$ ,  $p$  и  $\bar{z}$  расчёт парожидкостного равновесия можно сформулировать как:

$$\min G(T, p, \bar{v}, \bar{l}), \quad (9)$$

где  $\bar{l}$  и  $\bar{v}$  – количества компонентов в жидкой и паровой фазах соответственно, когда общее число молей смеси равно единице.

На Рис. 5 приведён алгоритм расчёта фазового равновесия, в котором включаются следующие этапы.

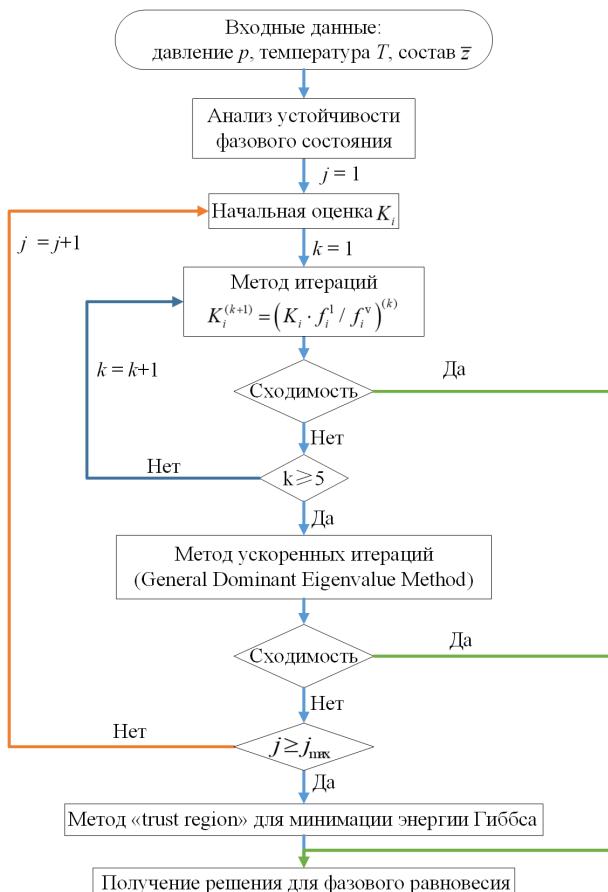


Рис. 5. Алгоритм расчёта фазового равновесия «пар–жидкость»

GERG-2008 без DF работает лучше, чем PR-EOS и GERG-2008 без DF при расчёте парожидкостного равновесия. Для компонента с очень малой молярной долей в смеси PR-EOS и GERG-2008 без DF имеют очень большое отклонение при прогнозировании мольных долей этого компонента в жидкой и паровой фазах. Кроме того, расчёты показывают, что функция отклонения (DF) в GERG-2008 может существенно влиять на точность GERG-2008 при расчёте термодинамических свойств смесей в состоянии парожидкостного равновесия.

На Рис. 8 показано, что при расчёте термодинамических свойств смесей в жидкой фазе, GERG-2008 без DF имеет высокую точность как GERG-2008. PR-EOS плохо работает вблизи линии насыщения при прогнозировании изобарной теплоёмкости и даёт сильно завышенную плотность смесей в жидкой фазе.

1) Вводится заданное давление  $p$ , температура  $T$ , состав  $\bar{z}$ , а также параметры и коэффициенты, необходимые в уравнении состояния.

2) Проводится анализ устойчивости фазового состояния. После этого исходная фаза смеси может быть известна как устойчивая или неустойчивая.

3) При расчёте парожидкостного равновесия, сначала используется метод General Dominant Eigenvalue Method (GDEM) для решения системы уравнений фазового равновесия. Начальные оценки для метода GDEM получаются из анализа устойчивости фазового состояния. После двух или трёх GDEM, если сходимость не получается, рекомендуется метод минимизации энергии Гиббса.

На Рис. 6 и 7 показано, что при расчёте парожидкостного равновесия GERG-2008 без DF и PR-EOS работают неудовлетворительно, но в целом PR-EOS. GERG-2008 существенно пре-

восходит PR-EOS и GERG-2008 без DF при расчёте парожидкостного равновесия.

Для компонента с очень малой молярной долей в смеси PR-EOS и GERG-2008 без DF имеют очень большое отклонение при прогнозировании мольных долей этого компонента в жидкой и паровой фазах. Кроме того, расчёты показывают, что функция отклонения (DF) в GERG-2008 может существенно влиять на точность GERG-2008 при расчёте термодинамических свойств смесей в состоянии парожидкостного равновесия.

На Рис. 8 показано, что при расчёте термодинамических свойств смесей в жидкой фазе, GERG-2008 без DF имеет высокую точность как GERG-2008. PR-EOS плохо работает вблизи линии насыщения при прогнозировании изобарной теплоёмкости и даёт сильно завышенную плотность смесей в жидкой фазе.

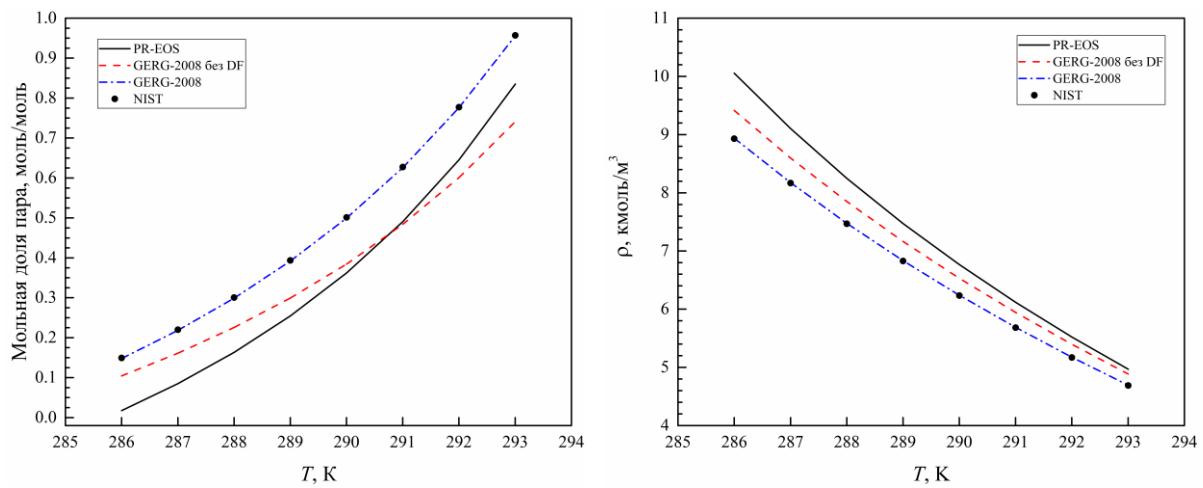


Рис. 6. Зависимость свойств смеси метан–этан при мольной доле метана 15% от температуры в состоянии парожидкостного равновесия при 50 бар с помощью PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

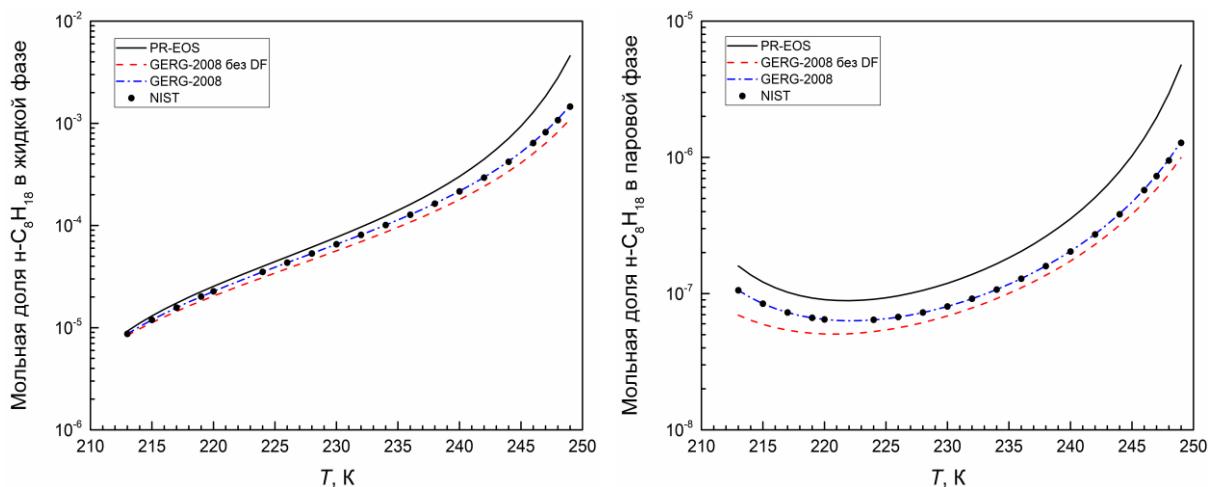


Рис. 7. Зависимость мольной доли н-октана в жидкой и паровой фазах от температуры для многокомпонентной смеси N75 в состоянии парожидкостного равновесия при 60 бар с помощью PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

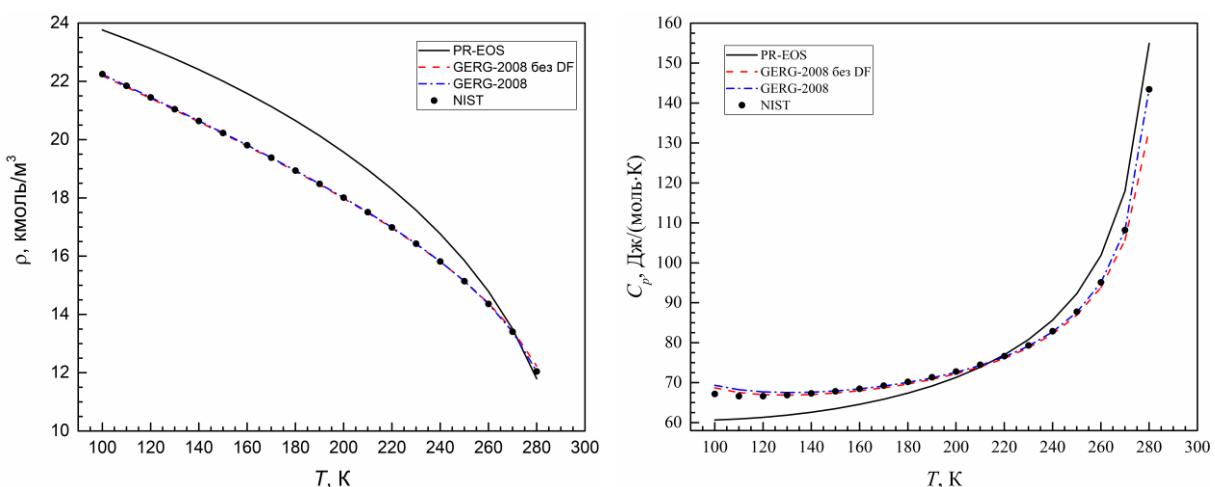


Рис. 8. Зависимость свойств смеси метан–этан при мольной доле метана 15% от температуры в жидкой фазе при 50 бар с помощью PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

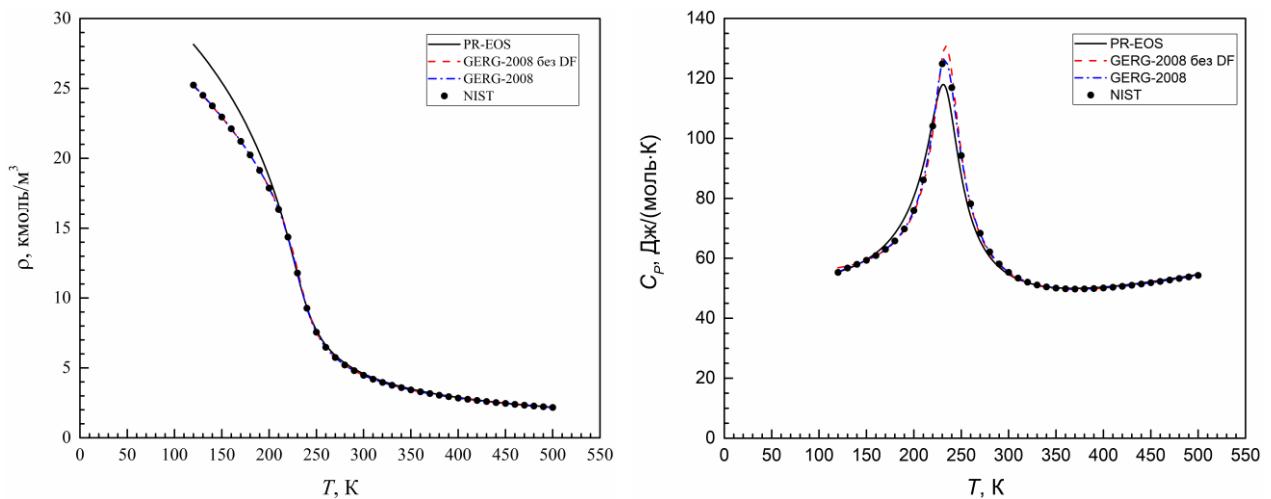


Рис. 9. Зависимость свойств выше криконденбара для многокомпонентной смеси N75 от температуры при 90 бар с помощью PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

На Рис. 9 показано, что при расчёте термодинамических свойств смесей при давлениях выше криконденбара GERG-2008 без DF имеет высокую точность как GERG-2008. Однако GERG-2008 без DF плохо прогнозирует изобарную теплоёмкость вблизи её пика. PR-EOS работает существенно хуже, чем GERG-2008 и GERG-2008 без DF при прогнозировании плотности и изобарной теплоёмкости.

Таблица 2.  
Среднее относительное отклонение уравнений GERG-2008, GERG-2008 без DF и PR-EOS при расчёте термодинамических свойств природных газов в однородной области

Область/Уравнение состояния		Среднее относительное отклонение, %				
		$\rho^{(a)}$	$C_p^{(a)}$	$h^{(a)}$	$\alpha^{(a)}$	$\beta^{(a)}$
A ( $p > p_{\max}$ )	GERG-2008	0,01	0,18	0,28	0,17	0,28
	GERG-2008 без DF	0,20	0,60	0,28	0,96	1,38
	PR-EOS	3,91	2,47	2,40	7,86	11,18
B (жидкость)	GERG-2008	0,01	0,33	0,52	0,25	0,59
	GERG-2008 без DF	0,21	1,18	0,93	1,83	2,82
	PR-EOS	8,49	3,77	3,24	16,53	24,94
D (газ)	GERG-2008	0,005	0,06	0,09	0,02	0,01
	GERG-2008 без DF	0,11	0,35	0,26	0,45	0,12
	PR-EOS	1,10	0,88	1,06	1,70	0,68

(a)  $\rho$  – плотность;  $C_p$  – изобарная теплоёмкость;  $h$  – энталпия;  $\alpha$  – температурный коэффициент объёмного расширения;  $\beta$  – изотермическая сжимаемость.

Таблица 3.

Среднее относительное отклонение уравнений GERG-2008, GERG-2008 без DF и PR-EOS при расчёте термодинамических свойств природных газов в области парожидкостного равновесия

Область/Уравнение состояния		Среднее относительное отклонение, %				
		$\rho$	$h$	$\text{beta}^{(a)}$	$x^{(a)}$	$y^{(a)}$
C (жидкость+пар)	GERG-2008	0,03	0,16	0,06	0,11	0,12
	GERG-2008 без DF	1,76	1,15	4,80	4,88	3,52
	PR-EOS	4,15	3,96	7,70	7,86	10,18

(a)  $\text{beta}$  – мольная доля пара;  $x$  – мольная доля компонентов в жидкой фазе;  $y$  – мольная доля компонентов в газовой фазе.

В Таблицах 2–3 приведены погрешности (среднее относительное отклонение) уравнений GERG-2008, GERG-2008 без DF и PR-EOS при расчёте термодинамических свойств природных газов в однофазной и двухфазной областях.

**В главе 5** представлена физическая модель моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) и результаты расчёта термодинамических свойств СПГ при транспортировке.

Сжиженный природный газ представляет собой жидкую смесь легких углеводородов с метаном ( $\text{CH}_4$ ) в качестве основного компонента при примерно атмосферном давлении. Несмотря на высокую степень изоляции стенок танка, невозможно избежать передачи тепла из окружающей среды, так что испарение всегда будет присутствовать при транспортировке СПГ на судах. Следовательно, качество и свойства СПГ меняются с течением времени. Этот медленный и непрерывный процесс называется «выветриванием» (weathering) или «старением» (ageing) СПГ.

Точный прогноз состава СПГ перед его разгрузкой на установках регазификации необходим для выполнения операций смешивания в соответствии с требованиями качества для транспортировки, распределения и использования природного газа.

Физическая модель моделирования старения СПГ основана на балансе масс и равновесии между жидкой и паровой фазами для прогнозирования состава, температуры и объёма СПГ в пункте назначения на основе начальных условий, характеристик судна и продолжительности рейса.

Алгоритм для моделирования старения СПГ в основном состоит из двух частей: начальной и нестационарной. В начальной части начальное состояние фазового равновесия рассчитывается по данным загрузки. В нестационарной части получена эволюция термодинамических свойств СПГ с течением времени при транспортировке. Методы расчета фазового равновесия СПГ и его термодинамических свойств включены в главы 2–4.

На Рис. 10 показано отклонение между данными измерения в пункте назначения и теми, которые были прогнозированы моделью старения. Из Рис. 10 видно, что прогнозы температуры СПГ и мольной доли  $\text{CH}_4$  в жидкой фазе

соответствуют пределам погрешности. Хотя прогноз объема СПГ не соответствует пределам погрешности, но отклонение прогноза объема СПГ от пределов погрешности небольшое. Прогноз плотности СПГ с использованием GERG-2008 хорошо соответствует пределам погрешности. Прогноз плотности СПГ с использованием PR-EOS не соответствует пределам погрешности. Относительное отклонение между измеренной плотностью СПГ и прогнозированной моделью старения с использованием PR-EOS составляет 11,4%, что намного превышает пределы погрешности. Прогноз плотности СПГ с использованием GERG-2008 без DF тоже не соответствует пределам погрешности, но отклонение прогноза плотности СПГ от пределов погрешности небольшое.

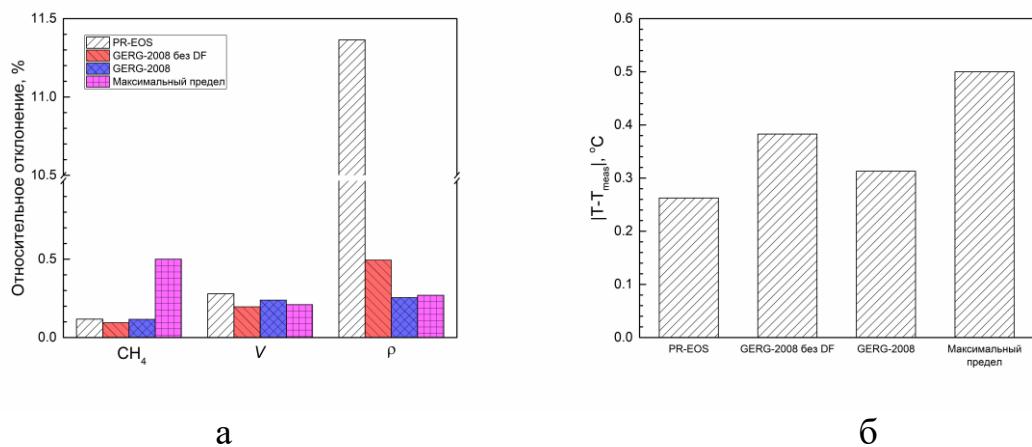


Рис. 10. Отклонение прогнозирования старения для СПГ-2 с помощью уравнений PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008: а – мольная доля  $\text{CH}_4$  в жидкой фазе и объем и плотности СПГ в пункте назначения; б – температура СПГ в пункте назначения

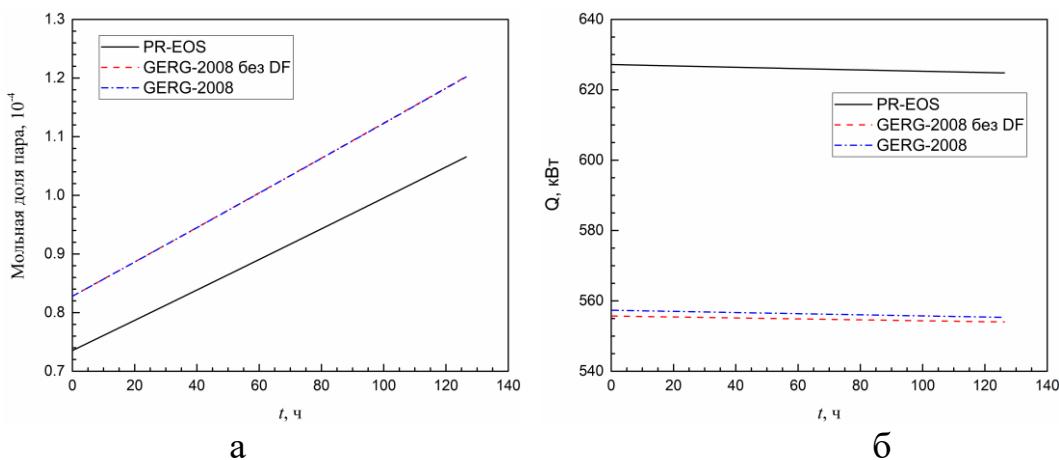


Рис. 11. Эволюция с течением времени результатов, рассчитанных с помощью уравнений PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008, для СПГ-3: а – мольной доли пара; б – теплового потока, переданного из окружающей среды

На Рис. 11,а показано изменение мольной доли пара в танке во время транспортировки на судне. Прогнозированная мольная доля пара при использовании GERG-2008 без DF почти такая же, как при использовании GERG-2008. Хотя мольная доля пара, прогнозированная с использованием PR-EOS, сильно

отличается от прогнозированной с помощью GERG-2008 без DF и GERG-2008, их прогнозированные результаты показывают, что количество пара в танке во время транспортировки очень мало, так что СПГ находится почти в состоянии насыщенной жидкости.

На Рис. 11,б показано изменение теплового потока из окружающей среды во время транспортировки на судне. Существует определенная разница между тепловым потоком, прогнозированным с использованием PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008, но результаты, прогнозированные с помощью GERG-2008 без DF и GERG-2008, близки. Тепловой поток, прогнозированный с использованием этих трёх уравнений, имеет общую тенденцию: он медленно уменьшается с течением времени транспортировки.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Разработаны методы построения фазовых диаграмм «пар–жидкость» и расчёта термодинамических свойств многокомпонентных смесей в однофазной среде и состоянии парожидкостного равновесия. Разработанные методы применены для моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ) при транспортировке на судне. Функция отклонения (DF, departure function) использована для повышения точности уравнения GERG-2008 при описании термодинамических свойств в ситуации, когда использование правил смешения не дает достаточно точных результатов. Все коэффициенты в функции отклонения зависят от данных эксперимента. Чтобы исследовать влияние функции отклонения на точность построения фазовых диаграмм и расчёта термодинамических свойств смесей в однофазной и двухфазной средах, упрощённое уравнение GERG-2008 без DF также использовано как модель расчёта. Из представленного сравнения и анализа получены следующие выводы.

1. Впервые разработан алгоритм определения плотности фаз для высокоточного многопараметрического уравнения на основе энергии Гельмгольца GERG-2008. Предложенный алгоритм может дать надёжные решения для определения плотности при построении фазовых диаграмм и расчётах парожидкостного равновесия. Он проще и надёжнее существующих алгоритмов.

2. Впервые разработана модель для моделирования старения сжиженного природного газа (СПГ), в которой СПГ рассматривается как насыщенная жидкость. С использованием этой модели прогнозирование свойств СПГ при его старении соответствует пределам допустимой погрешности, в то время, как при использовании PR-EOS пределы погрешности существенно превышаются.

3. Показано, что при расчёте парожидкостного равновесия приемлемая точность достигается только при использовании высокоточного уравнения на основе энергии Гельмгольца GERG-2008. При расчёте термодинамических свойств смесей в однофазной среде, GERG-2008 без DF имеет высокую точность как GERG-2008. Однако GERG-2008 без DF плохо прогнозирует изобарную теплоёмкость вблизи её пика при давлении выше криконденбара.

4. При расчёте термодинамических свойств смесей можно ограничиться кубическим уравнением PR-EOS в газовой фазе; в однофазной области можно

использовать упрощённое уравнение GERG-2008 без DF; в состоянии парожидкостного равновесия необходимо использовать высокоточное уравнение GERG-2008.

5. Созданная программа для расчёта фазовых диаграмм, свойств смесей и моделирования процессов старения позволяет проводить комплексное исследование термодинамических свойств смесей сложного состава.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ**

Основные результаты представлены в 7 публикациях, в том числе, в 2 статьях в журналах ВАК РФ, 4 статьях в журналах Scopus и 1 статье в сборнике конференции.

1. Luo T., Chirkov A.Yu. Phase equilibrium modelling for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equation of state // International Journal of Engineering Systems Modelling and Simulation. 2020. V. 11, No. 4. P. 138-146. (0,56 п.л./0,28 п.л.)

2. Ло Т., Чирков А.Ю. Построение фазовой диаграммы смесей с использованием высокоточного уравнения состояния на основе энергии Гельмгольца // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Т. 6, № 4. С. 10-29. (1,25 п.л./0,63 п.л.)

3. Chirkov A.Yu., Luo T., Egorov K.S. Modeling heat transfer in a supercritical carbon dioxide flow with greatly variable thermophysical properties // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1368, No. 042080. (0,38 п.л./0,12 п.л.)

4. Chirkov A.Yu., Lola D.E., Luo T., Boronovskiy E.G. Comparative analysis of properties of working fluids of power installations based on extended thermodynamic similarity // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1683, No. 032035. (0,44 п.л./0,10 п.л.)

5. Luo T., Chirkov A.Yu. Thermodynamic property calculation in vapor-liquid equilibrium for multicomponent mixtures using highly accurate Helmholtz free energy equation of state // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Mechanical Engineering. 2021. No. 3. P. 108-121. (0,88 п.л./0,44 п.л.)

6. Luo T., Chirkov A.Yu. Calculation of thermodynamic properties of mixtures in two-phase equilibrium // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2039, No. 012016. (0,38 п.л./0,19 п.л.)

7. Ло Т., Чирков А.Ю. Вариации теплоотдачи при изобарном охлаждении потока сверхкритической двуокиси углерода // Сборник трудов Седьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-7). Москва. 22-26 октября 2018 г. С. 198-201. (0,25 п.л./0,12 п.л.)